

时效处理对 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁的磁性能和扩散长度的影响机制

李丽娅, 易健宏, 黄伯云, 彭元东

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 研究一级时效、两级时效和多级时效处理对 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 磁性能的影响, 并引入扩散长度探讨材料时效处理动力学机制。结果表明, 一级时效处理的温度越高, 材料的扩散系数 D_{T1} 越大, 达到某一特定扩散长度所需的时间越少, 即磁体达到矫顽力峰值所需的时间越短。在连续降温处理过程中, 达到某一特定扩散长度所需的时间与降温幅度和扩散系数有关, Cu 原子的扩散长度是连续降温时效处理过程的主要影响因素。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型永磁材料的典型显微结构是由 2:17R 主相和 1:5 胞壁相所组成的胞状结构以及片状结构构成。当一级时效温度 T_1 和二级时效温度 T_2 固定时, 达到特定扩散长度所需的时间与这 2 个温度下磁体的扩散系数成反比。Cu 原子沿片状相的扩散速率比沿晶内体扩散速率大, 当磁体内片状相含量较多时, Cu 原子的扩散系数可大大增加, 可有效缩短扩散所需时间。

关键词: 稀土永磁; 时效处理; 胞状结构; 扩散长度

中图分类号: TM 273

文献标识码: A

Aging treatment and kinetical analysis of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ based permanent rare-earth magnets

LI Li-ya, YI Jian-hong, HUANG Bai-yun, PENG Yuan-dong

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The magnetic properties and one-step aging, two-step aging and multilevel aging treatment of $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ were investigated, and the kinetic mechanism was analysed by inducing diffusion length. The results show that the higher the first step aging temperature, the larger the diffusion coefficient D_{T1} and the shorter the time necessary to achieve a certain diffusion length, which implies the shorter the time to reach the coercivity peak value. During the continuous cooling treatments, the time necessary to achieve a certain diffusion length is related to the temperature decreasing rate and diffusion coefficient, and the diffusion length of Cu is the main factor, respectively. The microstructure of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -based rare-earth permanent magnets consists of 2:17R main phase, 1:5 cell boundary phase and lameller phase. When the aging temperature T_1 and T_2 are fixed, the time necessary to achieve a certain diffusion length is inverse-proportional to the diffusion coefficient. Because the diffusion rate of Cu in the lameller phases is larger than that in the grains, the diffusion coefficient of Cu can be increased with increasing the content of lameller phase, and the diffusion time can be shortened effectively.

Key words: rare-earth permanent magnets; aging treatment; cellular structure; diffusion length

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型永磁材料具有磁性能高、居里温度高、温度系数低、耐腐蚀及热稳定性好等一系列优异性能,

是一种理想的高温稀土永磁材料^[1-3]。 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁材料的磁性能来源于时效处理过程中形成的

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(04JJ6029)

收稿日期: 2007-01-24; 修订日期: 2007-06-12

通讯作者: 易健宏, 教授, 博士; 电话: 0731-8877328; E-mail: yijianhong2007@sohu.com

2:17R 相、1:5 相和片状相, 1:5 相对畴壁的钉扎为磁体提供高的内禀矫顽力^[4-6]。时效处理过程中材料的相变属于扩散型的连续相变, 在连续有序及起伏的基础上, 经上坡扩散而聚集, 由一个单相分解成 2:17R 主相和 1:5 胞壁相, 这 2 相是共格的^[7]。Cu 随时效温度的降低扩散进入 1:5 胞壁相, 并引起 1:5 相磁性参数的变化, 最终导致矫顽力变化^[8]。一般认为, $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁材料的时效处理是一个漫长的过程, 总时间长达 30~50 h, 但 Tang 等^[9]通过增加磁体内 Cu 和 Zr 的含量在短时间时效处理即获得了高的矫顽力。事实上, 时效温度和时间通过改变材料的微结构而改变矫顽力的大小, 即矫顽力是时效温度和时间的函数^[10]。扩散长度与微结构的变化密切相关, 通常用来描述热处理过程中相结构的变化^[11]。在不考虑晶粒尺寸对矫顽力影响的前提下, 元素的扩散长度同样可以描述矫顽力的大小 $H_{ci}(T, t)$ (t 为时间, T 为温度)。本文作者研究了时效处理对矫顽力的影响, 并引入扩散长度的概念来探讨矫顽力变化的动力学机制, 为制备高性能的 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型稀土永磁材料提供理论依据。

1 实验

$\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 合金按化学计量比配比, 采用中频感应炉熔炼。熔炼后的合金铸锭经破碎、球磨制成平均粒度为 5~8 μm 的合金粉。粉末在 1.6~1.8 T 的磁场中取向, 用垂直磁场方向的钢模压方式成形。成形后的粗坯再于 300 MPa 的等静压中压制。压坯在真空中于 1 180 $^{\circ}\text{C}$ 预烧结 30 min, 然后在氩气保护下于 1 210 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 60 min, 随后在 1 180 $^{\circ}\text{C}$ 固溶处理 120 min。样品出炉后在高纯氩气的保护下进行时效处理, 结果列于表 1~3。磁性能由 MIN-2000 型稀土永磁材料磁性能测量仪测量, 显微结构用 H800 型透射电子显微镜观察。

2 结果与分析

2.1 时效处理工艺对矫顽力的影响

表 1 列出 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的一级时效工艺。图 1 所示为不同时效温度下试样内禀矫顽力 H_{ci} 随时效时间的变化。由图 1 可见, 试样在 650 $^{\circ}\text{C}$ 等温时效时, 矫顽力在时效时间达 20 h 后才随时效时间的延长而增大。在 700~900 $^{\circ}\text{C}$ 之间时效处理时, 矫顽力随时效时间的延长而增大, 达到最大值后急剧降低。

时效处理温度越高, 试样达到矫顽力最大值所需的时间越短, 当温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 磁体有最大的矫顽力峰值。时效温度达到 950 $^{\circ}\text{C}$ 后, 内禀矫顽力随时间的延长而单调降低。Sochen 等^[12]发现 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型合金在 900 $^{\circ}\text{C}$ 以上只要时效几十 min 即可达到矫顽力的最大值, 此后合金的胞状结构随时效时间延长而破坏, 导致矫顽力降低。由此可见, 在温度约为 800 $^{\circ}\text{C}$ 进行一级时效处理时, 磁体可取得较高的矫顽力值。

表 1 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的一级时效工艺

Table 1 One-step aging treatment procedure of $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$

| Aging temperature/ $^{\circ}\text{C}$ | Aging time/h |
|---------------------------------------|--------------------------|
| Solution state | 0 |
| 950 | 2, 5, 10 |
| 900 | 2, 5, 10, 15 |
| 850 | 2, 5, 10, 15, 20 |
| 800 | 2, 5, 10, 15, 20, 25 |
| 750 | 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 |
| 700 | 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 |
| 650 | 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 |

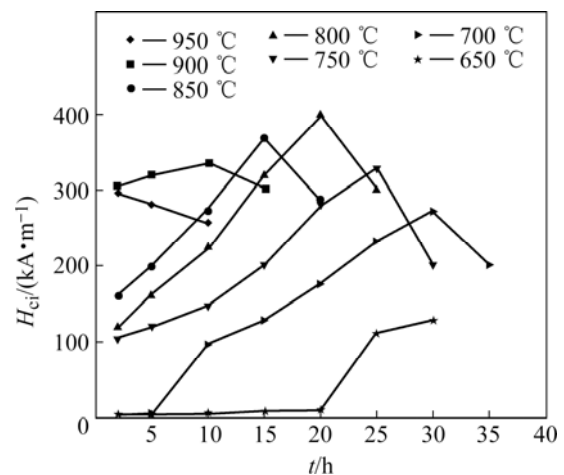


图 1 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的内禀矫顽力 H_{ci} 与时效温度和时间的关系

Fig.1 Dependence of $H_{ci}(T, t)$ on temperature and time after aging for $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$

表 2 所列为 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.20}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 的多级时效处理工艺及磁性能。由表 2 可见, 磁体的矫顽力随时效级数的增加而增大。完成 6 级时效处理后试样的 H_{ci} 为 1 630.9 kA/m, 是一级时效后的 4 倍。磁体的矫顽

力在最后一级时效温度高于 600 °C 时增加较少, 但温度低于 600 °C 时迅速增大。由此可见, 为了获得较高的矫顽力, 磁体的最后一级时效处理温度应低于 600 °C。

表 2 Sm(CoFe_{0.20}Cu_{0.12}Zr_{0.03})_{7.5} 多级时效处理后的磁性能
Table 2 Magnetic properties of Sm(CoFe_{0.20}Cu_{0.12}Zr_{0.03})_{7.5} after multilevel aging treatment

| Aging stage | Aging treatment regime | $H_{ci}/$ (kA·m ⁻¹) | $(BH)_{max}/$ (kJ·m ⁻³) |
|-------------|------------------------|------------------------------------|--|
| 1 | 800 °C, 15 h | 350.2 | 60.8 |
| 2 | 1+700 °C, 10 h | 580.2 | 101.6 |
| 3 | 2+600 °C, 10 h | 859.7 | 139.2 |
| 4 | 3+500 °C, 10 h | 1 433.8 | 164.8 |
| 5 | 4+400 °C, 10 h | 1 631.8 | 188.6 |
| 6 | 5+300 °C, 10 h | 1 630.9 | 187.2 |

表 3 所列为 Sm(CoFe_{0.20}Cu_{0.12}Zr_{0.03})_{7.5} 的二级时效工艺及磁性能。由表可见, 磁体的矫顽力随着二级时效温度的降低而增大, 但是在二级时效温度高于 600 °C 时, 磁体的矫顽力增加幅度较小, 温度低于 600 °C 后矫顽力增加幅度大。由此可见, 二级时效处理与多级时效处理有着相似之处。

表 3 Sm(CoFe_{0.20}Cu_{0.12}Zr_{0.03})_{7.5} 二级时效工艺设计
Table 3 Design of two-step aging process of Sm(CoFe_{0.20}-Cu_{0.12}Zr_{0.03})_{7.5}

| Aging treatment regime | $H_{ci}/$ (kA·m ⁻¹) | $(BH)_{max}/$ (kJ·m ⁻³) |
|---------------------------|------------------------------------|--|
| 800 °C, 20 h | 398.0 | 81.6 |
| 800 °C, 20 h+700 °C, 10 h | 591.2 | 105.6 |
| 800 °C, 20 h+600 °C, 10 h | 860.7 | 141.2 |
| 800 °C, 20 h+500 °C, 10 h | 1 439.6 | 168.7 |
| 800 °C, 20 h+400 °C, 10 h | 1 711.4 | 190.8 |

2.2 时效处理动力学机制

1) 一级时效处理的扩散长度

在温度为 T_1 、时间为 τ_1 的一级时效处理(均匀化热处理)过程中, 元素扩散长度 λ_1 可表示为^[13-14]

$$\lambda_1 = \sqrt{6D_{T_1}\tau_1} \quad (1)$$

式中 D_{T_1} 为温度为 T_1 时的扩散系数。

由式(1)可获得某一个特定的扩散长度所需的时间 τ_1 :

$$\tau_1 = \frac{\lambda_1^2}{6D_{T_1}} \quad (2)$$

由式(2)可见, 当一级时效处理的温度越高, 该温度下材料的扩散系数 D_{T_1} 越大, 达到某一特定扩散长度所需的时间越少, 即磁体达到矫顽力峰值所需的时间越短, 如图 1 所示。

2) 连续降温处理的扩散长度

同时, 方程(2)可以用来描述连续降温处理过程中的扩散长度, 即在 τ_c 的时间内温度由 T_0 降至 T_1 的扩散长度。连续降温处理的扩散长度与在 T_1 温度下进行等温热处理 τ_1 时间的扩散长度相当, 则

$$\int_0^{\tau_c} \frac{dt}{\tau_1} = 1 \quad (3)$$

在式(3)中对 t 从 0 到 τ_c 积分, $t=0$ 相当于 $T=T_0$, $t=\tau_c$ 相当于 $T=T_1$ 。把式(2)代入式(3), 并且设定降温速率为一常数, 可得:

$$\int_{T_0}^{T_1} D_T dT = \frac{\lambda_1^2}{6} \left(\frac{T_0 - T_1}{\tau_c} \right) \quad (4)$$

等温处理的等温时间和连续降温热处理的降温时间的比可用下式表示:

$$\frac{\tau_1}{\tau_c} = \frac{\int_{T_0}^{T_1} D_T dT}{D_{T_1}(T_0 - T_1)} \quad (5)$$

故从温度 T_0 连续降温至 T_1 时, 合金的扩散长度为

$$\tau_c = \frac{D_{T_1}(T_0 - T_1)}{\int_{T_0}^{T_1} D_T dT} \tau_1, \quad \text{即}$$

$$\tau_c = \frac{D_{T_1}(T_0 - T_1)}{\int_{T_0}^{T_1} D_T dT} \cdot \frac{\lambda_1^2}{6D_{T_1}} = \frac{T_0 - T_1}{6 \int_{T_0}^{T_1} D_T dT} \lambda_1^2 \quad (6)$$

故连续降温过程中磁体的扩散长度 λ_1 为

$$\lambda_1 = \sqrt{6} \sqrt{\frac{\tau_c \int_{T_0}^{T_1} D_T dT}{T_0 - T_1}} \quad (7)$$

由式(6)可见, 在连续降温处理过程中, 达到某一特定扩散长度所需的时间与降温幅度和扩散系数有关。在 Sm₂Co₁₇ 型稀土永磁材料的连续降温时效处理过程中, 主要是 Fe 原子由 1:5 相扩散进入 2:17R 相和 Cu 原子由 2:17R 相扩散进入 1:5 相。由于 2:17R 相的尺寸远大于 1:5 相, 所以 Cu 原子的扩散长度将是连续

3) 多级时效处理的扩散长度

如果降温过程不是连续降温而是阶梯式降温, 即多级时效处理, 同样可以得到如下表达式:

$$\frac{\tau_1}{\tau_c} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} D_{T_i}}{nD_{T_1}} \quad (8)$$

$$\tau_c = \frac{T_0 - T_1}{6 \sum_{i=1}^{i=n} D_{T_i}} \lambda_1^2 \quad (9)$$

所以多级时效处理过程中磁体的扩散长度为

$$\lambda_1 = \sqrt{6} \sqrt{\frac{\tau_c \sum_{i=1}^{i=n} D_{T_i}}{T_0 - T_1}} \quad (10)$$

这里扩散系数 D_{T_i} 中, $i=1$ 时 $T_1 = T_0$, $i=n$ 时 $T_n = T_1$ 。

上式对应于 n 阶时效处理并且在每一个阶段保温相同时间。

4) 二级时效处理的扩散长度

对于二级时效处理并且在每一个阶段保温相同时间, 式(9)可写为

$$\tau_c = \frac{T_1 - T_2}{6(D_{T_1} + D_{T_2})} \lambda_1^2 \quad (11)$$

扩散长度为

$$\lambda_1 = \sqrt{6} \sqrt{\frac{\tau_c (D_{T_1} + D_{T_2})}{T_1 - T_2}} \quad (12)$$

$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型永磁材料的典型显微结构是由 2:17R 主相和 1:5 胞壁相所组成的胞状结构以及片状结构构成。图 2 所示为磁体在 800 °C 保温 20 h 后慢速降温至

400 °C 并保温 10 h 的胞状结构与片状结构的 TEM 像, 片状相为时效处理过程中 Cu 原子的扩散提供通道^[15]。合金时效处理的显著特征为 Cu 原子随着时效温度的降低而进入 1:5 胞壁相^[15]。当一级时效温度 T_1 和二级时效温度 T_2 固定时, 达到特定扩散长度所需的时间与这两个温度下磁体的扩散系数之和成反比。Cu 原子沿片状相的扩散速率比沿晶内体扩散速率大, 当磁体内片状相含量较多时, Cu 原子的扩散系数可大大增加, 可有效缩短扩散所需时间。Tang 等^[9]所制备的高 Cu 和 Zr 含量的磁体 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.1}\text{Cu}_{0.168}\text{Zr}_{0.04})_{8.5}$ 在 830 °C 时进行短时间时效处理时就获得了高的矫顽力。

3 结论

1) 一级时效处理的温度越高, 材料的扩散系数 D_{T_i} 越大, 达到某一特定扩散长度所需的时间越少, 即磁体达到矫顽力峰值所需的时间越短。

2) 在连续降温处理过程中, 达到某一特定扩散长度所需的时间与降温幅度和扩散系数有关, Cu 原子的扩散长度是连续降温时效处理过程的主要影响因素。

3) $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 型永磁材料的典型显微结构是由 2:17R 主相和 1:5 胞壁相所组成的胞状结构以及片状结构构成。当一级时效温度 T_1 和二级时效温度 T_2 固定时, 达到特定扩散长度所需的时间与这两个温度下磁体的扩散系数之和成反比。Cu 原子沿片状相的扩散速率比沿晶内体扩散速率大, 当磁体内片状相含量较多时, Cu 原子的扩散系数可大大增加, 可有效缩短扩散所需时间。

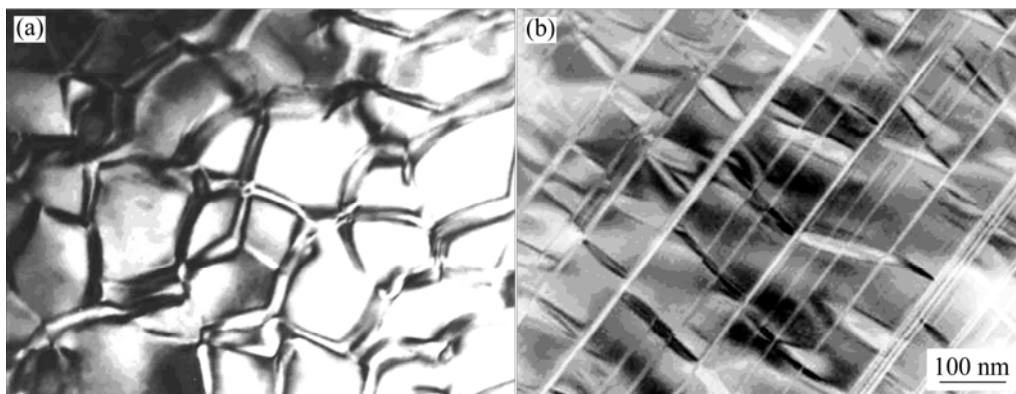


图 2 $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$ 时效处理后的 TEM 像

Fig.2 TEM images of typical cellular (a) and lamellar structure (b) of $\text{Sm}(\text{CoFe}_{0.14}\text{Cu}_{0.09}\text{Zr}_{0.03})_{7.5}$: (a) Perpendicular to c -axis; (b) Parallel to c -axis

REFERENCES

- [1] Chen R, Zhang H, Rong C, Sun J, Shen B. Temperature dependence of the magnetization reversal in $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{u}, \text{Zr})_z$ magnets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 305(1): 191–195.
- [2] Guo Z H, Pan W, Li W. $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ sintered magnets with a maximum operating temperature of 500 °C[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 303(4): e396–e401.
- [3] 李丽娅, 易健宏, 黄伯云, 彭元东. $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 基稀土永磁材料高温显微结构与磁性[J]. *金属学报*, 2005, 41(8): 791–794.
Li Li-ya, Yi Jian-hong, HUAN Bo-yun, PENG Yuan-dong. Microstructure and magnetic properties of $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -based high temperature permanent magnets[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2005, 41(8): 791–794.
- [4] Gopalan R, Ohkubo T, Hono K. Identification of the cell boundary phase in the isothermally aged commercial $\text{Sm}(\text{Co}_{0.725}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.12}\text{Zr}_{0.04})_{7.4}$ sintered magnet[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(7): 1345–1349.
- [5] Menushenkov V. Phase transformation-induced coercivity mechanism in rare earth sintered magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 99(8): 08B523.
- [6] 荣传兵, 张宏伟, 张健, 张绍英, 沈保根. 纳米晶永磁中面缺陷对畴壁钉扎机理的研究[J]. *物理学报*, 2003, 52(3): 708–712.
RONG Chuan-bing, ZHANG Hong-wei, ZHANG Jian, ZHANG Shao-ying, SHEN Bao-gen. The study of domain-wall pinning by inhomogeneities in nanocrystalline permanent magnets[J]. *Acta Physica Sinica*, 2003, 52(3): 708–712.
- [7] Livingston J D, Martin D L. Microstructure of aged $(\text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe})_7\text{Sm}$ magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 1977, 48(3): 1350–1354.
- [8] Kronmuller H, Goll D. Micromagnetic analysis of pinning-hardened nanostructured, nanocrystalline $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ based alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2002, 47(3): 545–550.
- [9] Tang W, Zhang Y, Hadjipanayis G C. $\text{Sm}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Zr})_z$ magnets fabricated by simple processing[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(3): 421–423.
- [10] Zhang Y, Gabay A M, Hadjipanayis G C. Observation of the lamellar phase in a Zr-free $\text{Sm}(\text{Co}_{0.45}\text{Fe}_{0.15}\text{Cu}_{0.4})_5$ alloy[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(14): 141910.
- [11] Campos M F, Rios P R. Kinetic analysis of the heat treatment procedure in SmCo_5 and other rare-earth transition-metal sintered magnets[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, 377(1): 121–126.
- [12] Sochen C, Run W, Chengyi C. The changes of coercive force and microstructure of $\text{Sm}(\text{CoCuFeZr})_{7.4}$ magnets during aging[C]// The Proceeding 5th International Workshop on Rare Earth-Cobalt Permanent Magnets and Their Applications, 1981: 459–478.
- [13] Einstein A. Investigation on the theory of Brownian movement[M]. New York: Dover Publications, 1956: 17.
- [14] Glicksman M E. Diffusion in solids[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000: 206.
- [15] Tang W, Zhang Y, Hadjipanayis G C. Effect of Zr on the microstructure and magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co}_{\text{bal}}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.088}\text{Zr}_x)_{8.5}$ magnets[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 87(1): 399–403.
- [16] Gopalan R, Ping D H, Hono K, Huang M Q, Smith B R, Chen Z M, Ma B M. Investigation on structure- magnetic property correlation in melt-spun $\text{Sm}(\text{Co}_{0.56}\text{Fe}_{0.31}\text{Cu}_{0.04}\text{Zr}_{0.05}\text{B}_{0.04})_z$ ribbons[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2005, 292(1): 150–158.

(编辑 陈爱华)